

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-264040

(43)Date of publication of application : 28.09.1999

(51)Int.Cl. C22C 9/06
B21B 3/00
C22F 1/08
H01B 1/02
H05K 1/09
// C22F 1/00
C22F 1/00
C22F 1/00
C22F 1/00
C22F 1/00
C22F 1/00

(21)Application number : 10-088225

(71)Applicant : NIPPON MINING & METALS CO LTD

(22)Date of filing : 18.03.1998

(72)Inventor : MAKI TETSUO

(54) COPPER ALLOY FOIL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce copper alloy foil having a sufficient strength and electrical conductivity, moreover, excellent in productivity.

SOLUTION: In the alloy, 1-4.8% Ni, 0.2-1.4% Si by weight proportion are incorporated, and a ratio of Ni concn. to Si concn. is kept preferably in 2-8, moreover preferably, ≥ 1 kinds among Mg, Zn, Sn, Fe, Ti, Zr, Cr, Al, Mn, Ag or Be in 0.001-2% in the total amount and the balance Cu with inevitable impurities are incorporated. and a size of an inclusion is $\leq 10 \mu\text{m}$, and numbers of the inclusion having 5-10 μm size are less than 50 pieces/mm² at a rolling parallel section. The foil is useful for a printed circuit substrate and IC tape carrier.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.03.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than abandonment
the examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application] 01.11.2001

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-264040

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月28日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
C 2 2 C 9/06		C 2 2 C 9/06	
B 2 1 B 3/00		B 2 1 B 3/00	L
C 2 2 F 1/08		C 2 2 F 1/08	B
			P
H 0 1 B 1/02		H 0 1 B 1/02	A
審査請求 有 請求項の数 5 F D (全 5 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平10-88225

(22) 出願日 平成10年(1998) 3月18日

(71) 出願人 397027134

日鉱金属株式会社

東京都港区虎ノ門二丁目10番1号

(72) 発明者 牧 哲生

神奈川県高座郡寒川町倉見三番地日鉱金属
株式会社倉見工場内

(74) 代理人 弁理士 倉内 基弘 (外1名)

(54) 【発明の名称】 銅合金箔

(57) 【要約】

【課題】 十分な強度および電気伝導度を有し、さらには生産性にも優れた銅合金箔を提供すること。

【解決手段】 1~4.8%のNiおよび0.2~1.4%のSiを含有し、好ましくはSi濃度に対するNi濃度の比が2~8になるようにし、さらに好ましくはMg、Zn、Sn、Fe、Ti、Zr、Cr、Al、Mn、AgまたはBeのうち1種以上を総量で0.001~2%更に含有し、残部がCuおよびその不可避的不純物からなり、介在物の大きさが10μm以下でありかつ5~10μmの大きさの介在物の個数が圧延平行断面で50個/mm²未満であるCu-Ni-Si系銅合金箔。プリント配線基板用やICテープキャリア用として有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量割合で、1～4.8%のNiおよび0.2～1.4%のSiを含有し、残部がCuおよびその不可避の不純物からなり、そして介在物の大きさが10μm以下であり、かつ5～10μmの大きさの介在物個数が圧延平行断面で50個/mm²未満であることを特徴とする銅合金箔。

【請求項2】 重量割合で、1～4.8%のNiおよび0.2～1.4%のSiを含有し、Si濃度に対するNiの濃度比が2～8になるように調整し、残部がCuおよびその不可避の不純物からなり、そして介在物の大きさが10μm以下であり、かつ5～10μmの大きさの介在物個数が圧延平行断面で50個/mm²未満であることを特徴とする銅合金箔。

【請求項3】 重量割合で、1～4.8%のNiおよび0.2～1.4%のSiを含有し、さらにMg、Zn、Sn、Fe、Ti、Zr、Cr、Al、Mn、AgおよびBeのうち1種以上を総量で0.001～2%含有し、残部がCuおよびその不可避の不純物からなり、そして介在物の大きさが10μm以下であり、かつ5～10μmの大きさの介在物個数が圧延平行断面で50個/mm²未満であることを特徴とする銅合金箔。

【請求項4】 重量割合で、1～4.8%のNiおよび0.2～1.4%のSi、ならびにMg、Zn、Sn、Fe、Ti、Zr、Cr、Al、Mn、AgまたはBeのうち1種以上を総量で0.001～2%含有し、Si濃度に対するNiの濃度比が2～8になるように調整し、残部がCuおよびその不可避の不純物からなり、そして介在物の大きさが10μm以下であり、かつ5～10μmの大きさの介在物個数が圧延平行断面で50個/mm²未満であることを特徴とする銅合金箔。

【請求項5】 鋳塊に所定の圧延と熱処理を施して得た中間素材に対し、材料温度が300～700℃の温度で1～10時間の時効処理を行った後、最終の圧延で0.1mm以下の厚さに仕上げたことを特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載した銅合金箔。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フレキシブルプリント配線基板用およびICテーブキャリア等半導体実装の用途に好適な、強度および電気伝導性に優れた銅合金箔に関するものであり、特に介在物の大きさおよび介在物の個数を規制したCu-Ni-Si系合金箔に関する。

【0002】

【従来の技術】有機物を基材としたプリント配線基板は、ガラスエポキシ、紙フェノール基板を構成材料とする硬質銅張積層板(リジット)と、ポリイミド、ポリエステル基板を構成材料とする可撓性銅張積層基板(フレキシブル)とに大別され、プリント配線基板の導電材と

しては主として銅箔が使用されている。銅箔はその製造方法の違いにより電解銅箔と圧延銅箔に分類される。上記プリント配線基板のうち、プリント配線板のより高密度回路化による多層板化および高可撓性が要求されるフレキシブルプリント回路基板は、樹脂基板に銅箔をラミネートし、接着剤あるいは加熱加圧により一体化して形成される。使用される銅箔としては、タフピッチ銅または無酸素銅の圧延銅箔が多く用いられており、近年では、高密度実装の有効な手段として、ビルドアップ基板と呼ばれる多層配線基板が多く用いられている。

【0003】さらに、プリント配線基板の一部は、テーブキャリア、TAB(テーブ・オートメיתיド・ボンディング)リードとして、半導体チップの実装に使用されている。半導体チップの実装の分野においては、近年、その実装密度の向上のためBGA(ボール・グリッド・アレイ)化、CSP(チップ・サイズ・パッケージ)化が進められている。これにより、面積当たりの端子数は増加するが、同時に端子は狭ピッチとなるため、実装する基板にも、高密度の配線基板が必要となる。高密度化実現のための有効な手段として、半導体実装分野においても多層基板が用いられている。

【0004】一方、製造工程においては、箔の厚さが薄くなると、歩留よく圧延することが困難となってくる。特に介在物等の内部欠陥は、圧延時に破断を生じまたピンホールを生じる原因となるため、生産性を低下させ、ひいては製造コストの増大を招く。従って、素材には介在物の少ないことが望まれる。近年、電子機器銅合金のような高い強度と導電性を要求される用途には、析出型銅合金が使われるケースが多い。Cu-Ni-Si系銅合金は、高強度と高導電率とを併せ持つ代表的な析出型銅合金であり、電子機器用材料として実用化されている。この合金においては、時効析出過程において、銅マトリックス中に微細なNi₃Si析出粒子が生じることにより強度と導電率が上昇する。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】前述のプリント基板は、(1)組み立て時に曲げた状態で固定されて使用されるもの、(2)駆動系統(例えばプリンターのヘッド部分、ハードディスク内の駆動用回路基板等)に使用され、1万回以上の屈曲が繰り返されるもの、等に用いられる。近年の電子機器の小型化と高密度化に伴い、プリント基板自体も小型化が要求され、純銅箔では強度が不足するため、部品の加工および組み立て時に切断あるいは変形といった問題が生じる。また純銅は耐熱性が著しく低いため、銅箔を樹脂基板にラミネートする際の加熱によって変形、断線という問題が発生し、信頼性が低下するという欠点があった。

【0006】半導体チップの実装の分野においては、搭載されるチップの回路ルールの微細化が進展しており、「0.1～0.2μmルール」が開発されている。0.

1~0.2 μm ルールの場合、チップ裏面につける金あるいはアルミバンプのピッチは40 μm 程度になり、40 μm ピッチのバンプを接合するには、基板の配線ピッチを15 μm 以下にする必要がある。配線のピッチを15 μm 以下にするためには、基板に使用される銅箔の板厚を14 μm 以下にする必要がある。これは、銅箔の板厚をピッチ以下にしないと、エッチング、組み立て加工ができないためである。しかし従来の圧延銅箔では、板厚が14 μm 以下になると強度の不足から、IRB（インナーリード・ボンディング）時に切断あるいは変形といった問題が生じる。従って、上記要求に対処しうる十分な強度とさらに十分な電気伝導性を持った材料が求められている。

【0007】上記要求に対し、ある種の添加元素を加えた銅合金を用いることは有効な手段の一つではあるが、銅合金を用いるということだけでは必ずしも十分な強度は得られず、加えて元素の添加により基板の他の必要特性である電気伝導度の低下といった問題が生じる。前述したCu-Ni-Si系合金においては、銅マトリックス中に微細なNi、Si析出粒子が生じることにより強度と導電率が上昇するが、反面、強度の向上に寄与しない粗大な晶出物がマトリックス中に残存し易く、またSiの活性が高いために、酸化物等が発生し易いため、マトリックス中にこれらの比較的大きな粒子が分散した組織となり易いという結果を生むことになっている。Cu-Ni-Si系合金を銅合金箔材料として実用化するに当たって、これらの粗大な粒子が存在すると、圧延時に破断、ピンホールが生じる原因となるため、生産性を低下させ、ひいては製造コストの増大を招く。本発明は上述した課題解決のためになされたもので、十分な強度および電気伝導度を有し、さらには生産性にも優れたCu-Ni-Si系銅合金箔を提供することを課題としている。

【0008】

【課題を解決するための手段】そこで本発明者らは、金属箔として適する銅合金箔の研究を重ねたところ、Cu-Ni-Si系合金の成分調整を行った上で、必要に応じてMg、Zn、Sn、Fe、Ti、Zr、Cr、Al、Mn、Ag、Beを含有させると共に、製造条件を制御・選定してマトリックス中の析出物、晶出物、酸化物等の介在物の分布の制御を行うことにより、合金箔として好適な素材を提供できることを見出した。本発明は、上記知見を基にして完成されたものであり、銅合金において1~4.8%のNiおよび0.2~1.4%のSiを含有し、好ましくは、Si濃度に対するNi濃度の比が2~8になるようにし、さらに好ましくは、Mg、Zn、Sn、Fe、Ti、Zr、Cr、Al、Mn、AgおよびBeのうち1種以上を総量で0.001~2%含有し、残部がCuおよびその不可避免の不純物からなり、介在物の大きさが10 μm 以下であり、かつ5~10 μm

mの大きさの介在物の個数が圧延平行断面で50個/ m^2 未満であることを特徴とする、プリント配線基板用やICテープキャリア用として十分な強度と電気伝導性を兼備せしめ、さらには生産性も良好な銅合金箔を提供する。

【0009】本発明において、用語「介在物」とは、鑄造時の凝固過程以降、すなわち凝固後の冷却過程、熱間圧延後の冷却過程および時効焼鈍時に固相のマトリックス中に析出反応で生じる析出物、鑄造時の凝固過程の偏析により生じ一般に粗大である晶出物並びに溶解時の溶湯内での反応により生じる不純物である酸化物、硫化物など、本合金の顕微鏡観察によりマトリックス中に観察される粒子を包括するものとして使用する。「介在物の大きさ」は、介在物を顕微鏡観察下でその介在物を含む最小円の直径をいう。「介在物の個数」とは、材料の圧延平行断面を顕微鏡観察により、多数箇所において実際に数えた単位平方mm当たりの介在物個数である。

【0010】

【発明の実施の形態】次に本発明において銅合金の成分組成ならびに介在物寸法を前記の如くに限定した理由をその作用とともに説明する。

【0011】(NiおよびSi) NiおよびSiは、それぞれが合金中に固溶することによって合金強度を高める作用もあるが、適当な時効処理を行うことによりNiとSiが相互にNi、Si組成の析出物を形成し、合金の強度を著しく増加させるとともに電気伝導度をも著しく高める。ただし、Ni含有量が1%（百分率は特記しない限り重量%である）未満またはSi含有量が0.2%未満の場合は、他の成分の複合添加を伴っても所望とする強度が得られない。またNi含有量が4.8%以上またはSi含有量が1.4%以上の場合は、所望とする電気伝導性が得られず、さらには粗大なNi-Si粒子が母相中に生成する。この結果、圧延時の破断、ピンホール発生等により生産性の低下を招くことになる。従って、Niの含有量を1~4.8%、そしてSiの含有量を0.2~1.4%と定めた。また、時効処理後の電気伝導性をより高めるためには、合金中のNiとSiの濃度比を、Ni、Si析出物の濃度比に近づけることが望ましい。良好な電気伝導性を得るためのSi濃度に対するNi濃度の比（Ni濃度/Si濃度）は2~8であり、4が最も好ましい。

【0012】(Mg、Zn、Sn、Fe、Ti、Zr、Cr、Al、Mn、AgまたはBe) Mg、Zn、Sn、Fe、Ti、Zr、Cr、Al、Mn、AgまたはBeには、Ni-Si系銅合金の強度および耐熱性を改善する作用がある。また、これらの中でZnには、半田接合部の耐熱性を改善する効果もあり、Feには組織を微細化する効果もある。さらに、Mg、Ti、Zr、AlおよびMnは熱間圧延性を改善する効果も有する。この効果は、これらの元素が硫黄との親和性が強いため硫

黄と化合物を形成し、熱間圧延割れの原因となるインゴット粒界への硫黄の偏析を軽減するためである。Mg、Zn、Sn、Fe、Ti、Zr、Cr、Al、Mn、AgまたはBeの含有量が総量で0.001%未満であると上記の効果は得られず、一方総含有量が2%を超えると電気伝導性が著しく低下する。そこで、これらの含有量を総量で0.001~2%と定める。

【0013】(介在物)この合金系ではマトリックス中に介在物の粒子が存在することがある。この合金に必要な強度を得るための介在物は小さいが、0.5 μ mを超える粗大な介在物は強度に寄与しないばかりか、特に粗大なものは圧延工程において破断やピンホールの原因となり、生産性を著しく低下させる。このような不具合を起こさないためには、この粗大な介在物の大きさの上限を10 μ mとし、圧延平行断面における5~10 μ mの大きさの介在物個数を50個/mm²未満とすればよい。

【0014】次に、この合金を得るための製造工程について説明する。所望の強度および電気伝導性を得るためには、素材の調質状態は時効処理状態である必要がある。この時効処理は、強度、電気伝導性を向上させるために必要であるが、時効処理温度は300~700℃にする必要がある。300℃未満では時効処理に時間がかかり、経済的でなく、700℃を超えるとNiおよびSiが固溶してしまい、時効による強度および電気伝導性の向上が生じないためである。また、次に冷間圧延により所望の板厚に仕上げるわけであるが、冷間圧延後の箔の厚さは、100 μ m(0.1mm)以下とすることが望ましく、通常の使用形態を想定した圧延銅合金箔の好ましい厚さは、例えば0.035mm、0.07mm、0.018mmまたは0.010mmである。

【0015】

【実施例】以下、実施例および比較例により本発明をさらに詳しく説明する。

(実施例および比較例)高周波溶解炉にて表1に示す各種成分組成の銅合金を溶製し、厚さ20mmのインゴットに铸造した。次に、このインゴットを800~950℃温度で厚さ8mmまで熱間圧延を行い、表面のスケール除去のため面削を施した後、冷間圧延により厚さ2mmの板とした。その後、800~900℃の温度で10分間の溶体化処理を行った後、0.5mmまで冷間圧延した。そしてさらに、400~600℃の温度で5時間の時効を行った後、冷間圧延で厚さ0.018mmの箔とした。

【0016】このようにして得られた各合金箔につき諸特性の評価を行った。なお表中には従来合金としてタフピッチ銅を併記した。「強度」については引張試験機において引張強さを測定した。「電気伝導性」は導電率(%IACS)によって示した。「耐熱性」の評価は種々の温度で30分間加熱し引張強さが加熱前の強度と十分軟化した時の強度の間になる温度を軟化温度として求めた。介在物個数は、材料の圧延平行断面を顕微鏡で観察し、多数箇所において実際に数えた単位平方mm当たりの大きさ5~10 μ mの介在物個数である。厚さ0.018 μ m、幅450mm、長さ5000mの箔を作製し生産性の評価も行った。「生産性」は圧延工程中の破断発生状況および製品段階でのピンホール発生状況で評価した。「破断」については、破断が発生しなかった場合を○、破断した場合を×とした。「ピンホール」については1000m当たりの直径0.5mm以上のピンホールの発生個数を計測した。

【0017】

【表1】

表1 本発明合金および比較例

		成分(重量%)			引張強さ N/mm ²	導電率 %IACS	軟化温度 ℃	介在物数 個/mm ²	破断の 有無	ピンホール 発生個数 個/1000μm
		Ni	Si	副成分						
本 発 明 合 金	1	2.60	0.65	—	802	51	580	11	○	7
	2	2.83	0.67	0.15 Mg	818	49	580	8	○	2
	3	1.63	0.40	0.42 Zn	722	54	660	2	○	2
	4	2.54	0.66	0.021 Al	746	50	570	14	○	8
	5	3.66	0.88	0.21 Zr	854	43	590	32	○	8
	6	2.64	0.36	0.31 Cr	770	44	570	4	○	1
	7	2.32	0.86	0.59 Fe	795	40	570	19	○	4
	8	2.48	0.56	0.03 Ag 0.52 Zn	792	47	570	4	○	3
比 較 合 金	1	0.90	0.84	—	581	33	530	61	×	18
	2	0.48	0.26	—	461	65	530	1	○	1
	3	2.59	2.11	0.64 Cr	802	26	580	102	×	29
	4	2.60	0.67	1.26 Mg 1.84 Sn	812	24	590	39	○	17
従来材		タフピッチ銅			380	97	140	—	○	2

【0018】表1からわかるように、本発明合金箔は優れた強度、導電率および耐熱性を有している。破断は発生しない。ピンホールの発生個数は少なく、最大で8個である。一方、比較合金の No.1～No.4は、本発明合金と一部の組成が異なるものであるが、本発明合金と比較すると、比較合金 No.1は、Niが低いために強度および導電率が劣る。比較合金 No.2は、Ni、Siとも低いために強度および導電率が劣る。比較合金 No.3は、Siが高いために導電率が劣る。比較合金 No.4は本発明の濃度範囲を超えて副成分を含有するため導電率*

*が劣る。また比較例 No.1、3は介在物個数が多いために製造工程中で破断が発生し、ピンホールの個数が増加した例である。

【0019】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、優れた強度と電気伝導性および耐熱性を有し、さらには生産性にも優れた銅合金箔が得られ、本銅合金箔は、プリント配線基板用およびICテープキャリア等半導体実装分野の用途において信頼性の高い銅合金箔材料として好適である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

FI

H05K 1/09
// C22F 1/00

602
622
661
685
686
691

H05K 1/09
C22F 1/00

A
602
622
661A
685Z
686Z
691B
691C